



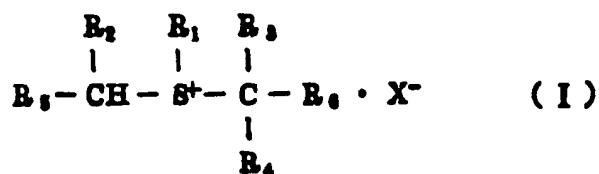
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|----|--|
| (51) 国際特許分類 5 C07C 381/12, C08F 4/00, C08G 59/68 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 94/29271 (43) 国際公開日 1994年12月22日 (22.12.94) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP94/00953 (22) 国際出願日 1994年6月14日 (14. 06. 94) (30) 優先権データ 特願平5/168568 1993年6月15日 (15. 06. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高橋栄治 (TAKAHASHI, Eiji) (JP/JP) 村本博雄 (MURAMOTO, Hiroo) (JP/JP) 〒290 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 東海裕作, 外 (TOKAI, Yusaku et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 | | |
| (54) Title : NOVEL SULFONIUM SALT COMPOUND AND POLYMERIZATION INITIATOR (54) 発明の名称 新規スルホニウム塩化合物および重合開始剤 <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R_2 \quad R_1 \quad R_3 \\ \quad \quad \\ R_5 - CH - S^+ - C - R_6 \cdot X^- \\ \\ R_4 \end{array} \quad (I)$ </div> (57) Abstract <p>A sulfonium salt compound represented by general formula (I), useful as a cationic polymerization initiator, wherein R₁ represents benzyl, phenyl, etc.; R₂, R₃ and R₄ represent each hydrogen, alkyl, etc.; R₅ represents hydrogen, alkyl, phenyl, etc.; R₆ represents -(CH₂)_m- R₁₁, wherein R₁₁ represents COR₁₂, COOR₁₃, OR₁₄, cyano, OCOR₁₅ or SOR₁₆ (wherein R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ and R₁₆ represent each hydrogen, alkyl or phenyl) and m represents 0 or 1; and X represents SbF₆, AsF₆, PF₆ or BF₄.</p> | | |

(57) 要約

本発明はカチオン性重合開始剤として有用な下記一般式 (I) で表されるスルホニウム塩化合物に関する。

一般式 (I)



{ 式中、 R_1 は、ベンジル基、フェニル基等を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、水素原子又はアルキル基等を表し、 R_5 は、水素原子、アルキル基、フェニル基等を表し、 R_6 は式 $-(\text{CH}_2)_m - \text{R}_{11}$ [式中、 R_{11} は COR_{12} 、 COOR_{13} 、 OR_{14} 、ニトリル基、 OCOR_{15} 又は SOR_{16} (R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。) を表し、 m は 0 又は 1 を表す。] を表し、 X は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 を表す。 }

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | |
|--------------|------------|----------------|---------------|
| AM アルメニア | CZ チェッコ共和国 | KP 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ ニュー・ジーランド |
| AT オーストリア | DE ドイツ | KR 大韓民国 | PL ポーランド |
| AU オーストラリア | DK デンマーク | KZ カザフスタン | PT ポルトガル |
| BB バルバドス | EE エストニア | LI リヒテンシュタイン | RO ルーマニア |
| BE ベルギー | ES スペイン | LK スリランカ | RU ロシア連邦 |
| BF ブルキナ・ファソ | FI フィンランド | LT リトアニア | SD スーダン |
| BG ブルガリア | FR フランス | LU ルクセンブルグ | SE スウェーデン |
| BJ ベナン | GA ガボン | LV ラトヴィア | SI スロヴェニア |
| BR ブラジル | GB イギリス | MC モナコ | SK スロヴァキア共和国 |
| BY ベラルーシ | GE グルジア | MD モルドバ | SN セネガル |
| CA カナダ | GN ギニア | MG マダガスカル | TD チャード |
| CF 中央アフリカ共和国 | GR ギリシャ | ML マリ | TG トーゴ |
| CG コンゴ | HU ハンガリー | MN モンゴル | TJ タジキスタン |
| CH スイス | IE アイルランド | MR モーリタニア | TT トリニダード・トバゴ |
| CI コート・ジボアール | IT イタリア | MW マラウイ | UA ウクライナ |
| CM カメルーン | JP 日本 | NE ニジェール | US 米国 |
| CN 中国 | KE ケニア | NL オランダ | UZ ウズベキスタン共和国 |
| CS チェコスロヴァキア | KG キルギスタン | NO ノルウェー | VN ヴィエトナム |

明 細 書

新規スルホニウム塩化合物および重合開始剤

技術分野：

本発明は、新規スルホニウム塩化合物およびそれを含有するカチオン重合開始剤に関するものである。該重合開始剤を含有するカチオン重合性組成物は、加熱により短時間で硬化することができ、得られた硬化物は、優れた物性を有しているため成型樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤、インキ等の材料として好適に用いられる。

背景技術：

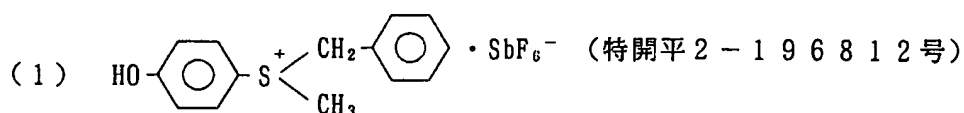
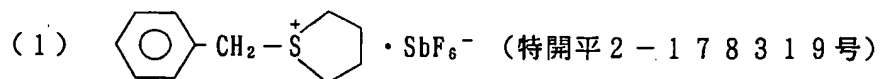
従来、エポキシ樹脂の硬化剤として、二液系で広く利用されている活性アミン含有化合物、カルボン酸無水物やメルカプト化合物がある。しかし、二液系では完全に各成分を混合する必要があり、硬化時間も数時間要する。

また、反応が室温でも逐次的に起こるので、ポットライフが数時間から数日と短く、取扱い上問題がある。

一方、エポキシ樹脂を一液系として硬化するのには、フッ化ホウ素－モノエチルアミン系のものが知られているが、硬化温度が160℃以上と高く、しかも完全に硬化するのに1～8時間要するという問題がある。

これらの問題点を改良する目的で特開平1-299270号にピリジウム塩が開示されているが、一液化、あるいは硬化時間の問題は解決したものの、やはり硬化温度が高いという点は改善されなかった。

一方、同様の目的で下記に示す本発明に類似のスルホニウム塩が開示されている。



しかし、特開平 2 - 1 7 8 3 1 9 号や特公昭 6 3 - 1 2 0 9 2 号に示されているスルホニウム塩は硬化温度が高いとともに、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル等の汎用のエポキシ樹脂を使用した場合、良い硬化物特性を得ることが困難である。

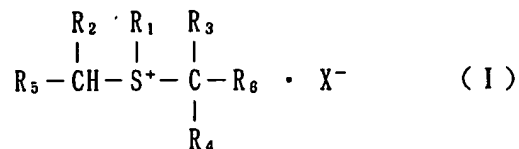
さらに特公昭 6 3 - 1 2 0 9 2 号等に記載されているスルホニウム塩では、一般に、低沸点のスルフィド化合物を原料とする場合がほとんどのため、スルホニウム塩自体または硬化物に臭気を有することが多い。

また、特開平 2 - 1 9 6 8 1 2 号に記載されているスルホニウム塩は、固形の芳香族スルフィド化合物を原料とするため、臭気の問題はないが、これらの多くは固形であるため、モノマーに対する溶解性等に問題があり、硬化物の特性も良いとは言えない。更に、150℃以下で硬化できるようなスルホニウム塩では一液化が困難である。

発明の開示：

本発明者等は臭気等の問題がなく低温かつ短時間でカチオン性重合性化合物を硬化することができ、しかもその硬化物特性に優れた性能を与える新規重合開始剤を鋭意研究した結果本発明を完成した。

即ち、本発明は、一般式 (1)



{式中、 R_1 は置換されていてもよいベンジル基、置換されていてもよいナフチルメチル基、置換されていてもよいシンナミル基、9-フルオレニル基、又は置換されていてもよいフェニル基を表し、

R_2 および R_3 は、それぞれ水素原子又はアルキル基を表し、

R_4 は、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、

R_5 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、又は式 $-(CH_2)_n-R_7$ [式中、 R_7 は $COOR_8$ 、 OR_9 、ニトリル基又は $OCOR_{10}$ (R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基を表す。)を表し、 n は 0 又は 1 を表す。] を表し、

R_6 は式 $-(CH_2)_m-R_{11}$ [式中、 R_{11} は COR_{12} 、 $COOR_{13}$ 、 OR_{14} 、ニトリル基、 $OCOR_{15}$ 又は SOR_{16} (R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基を表す。)を表し、 m は 0 又は 1 を表す。] を表し、

X は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 を表す。] で表されるスルホニウム塩化合物及び該スルホニウム塩を含有するカチオン重合開始剤である。

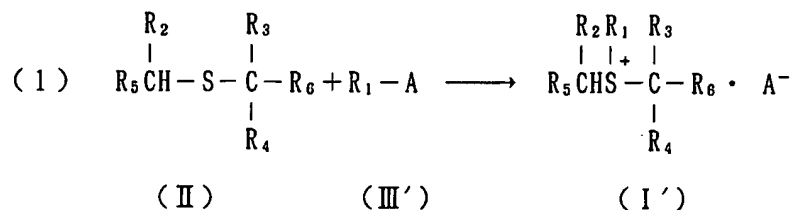
R_1 のベンジル基、ナフチルメチル基、シンナミル基及びフェニル基の芳香環の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、ビニル基、水酸基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のアルカノイル基、アセトキシ、ベンゾイル等のアシル基等が挙げられる。


また、ベンジル基の α 位の置換基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のアルカノイル基、フェニル基等が挙げられる。

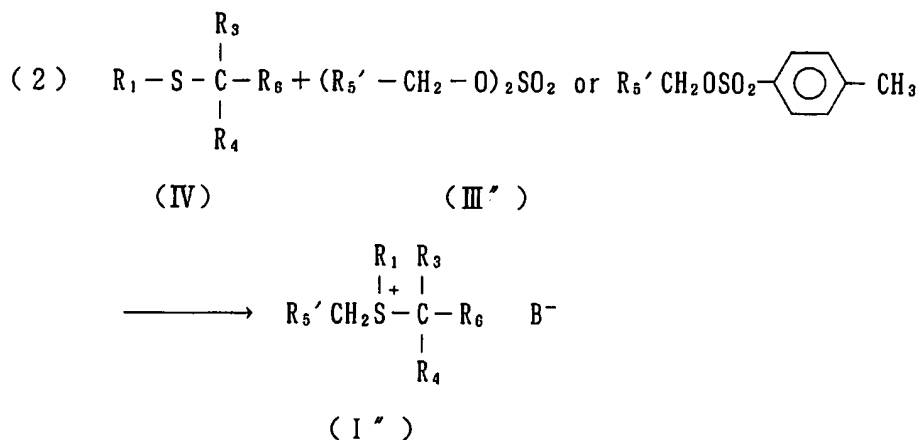
R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} のアルキル基の置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ビニル基、フェニル基等が挙げられ、更にこれらの置換基のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基等は同様の置換基で置換されていてもよい。また、フェニル基の置換基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。

Xの SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 の内 SbF_6 が特に好ましい。


本発明化合物は下記の方法で得ることができる。



(式中、Aはハロゲン原子又は OSO_2 -- CH_3 を表す。)



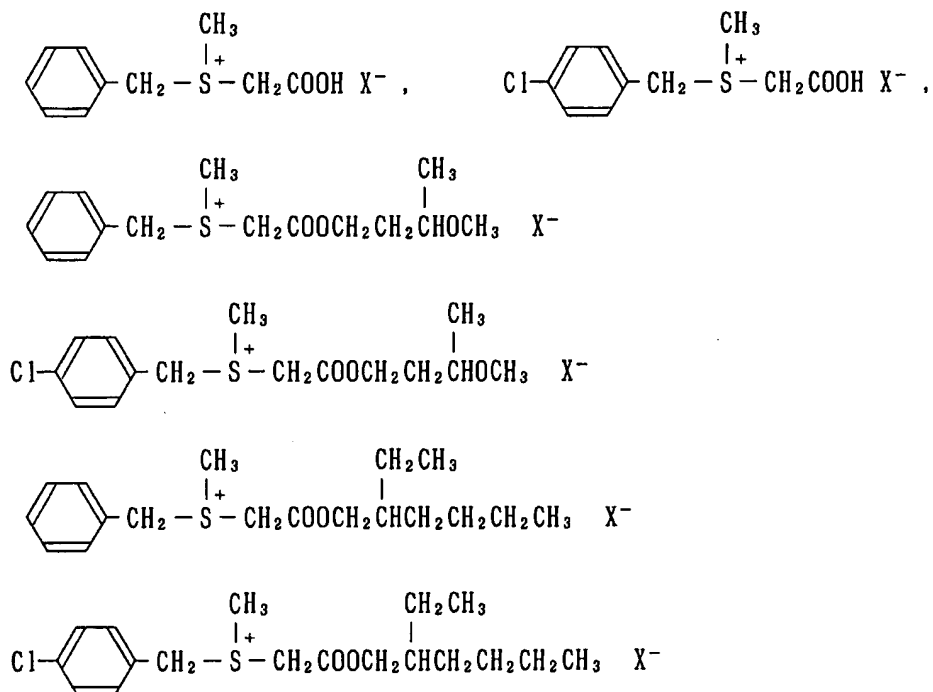
(式中、 R_5' は水素原子又は低級アルキル基を表し、

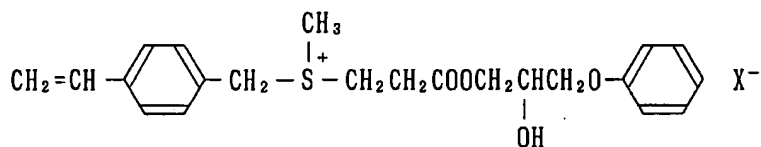
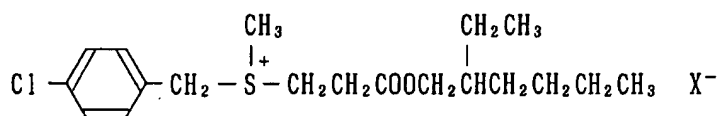
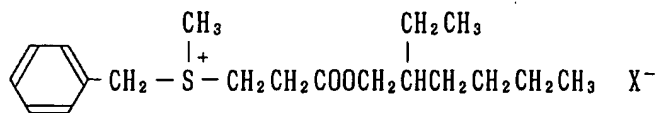
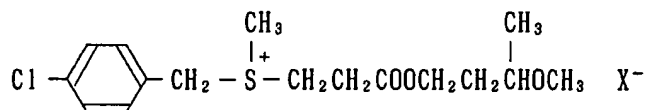
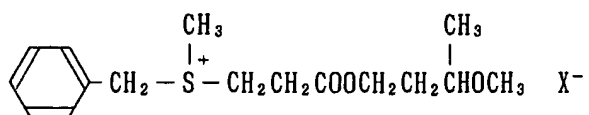
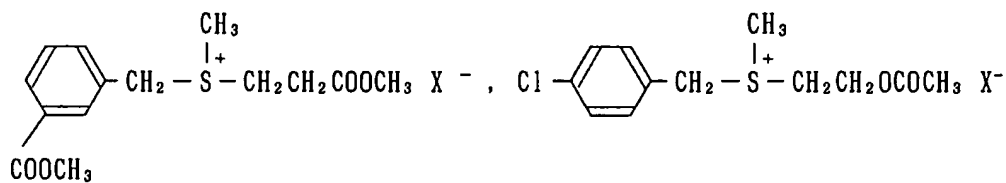
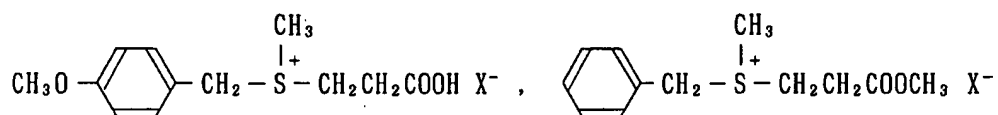
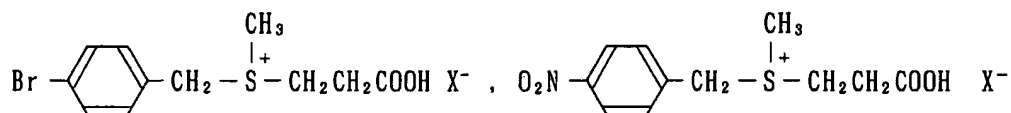
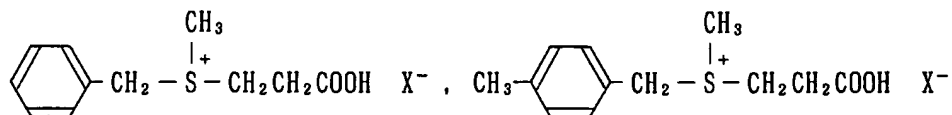
Bは $R_5'-CH_2OSO_3$ 又は OSO_2-  $-CH_3$ を表す。)

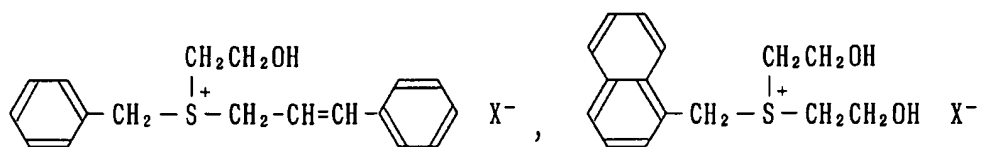
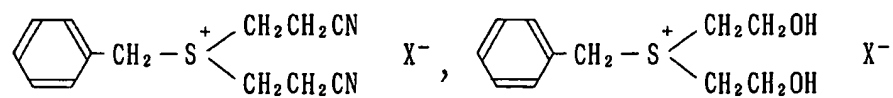
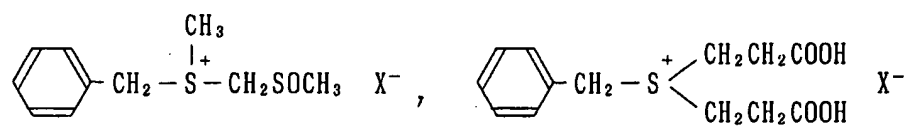
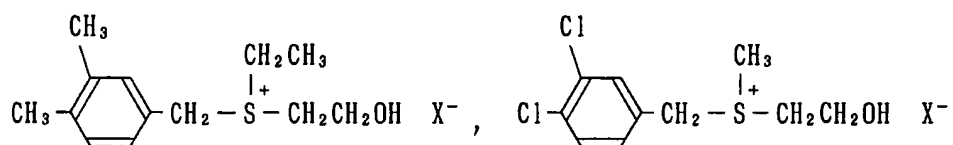
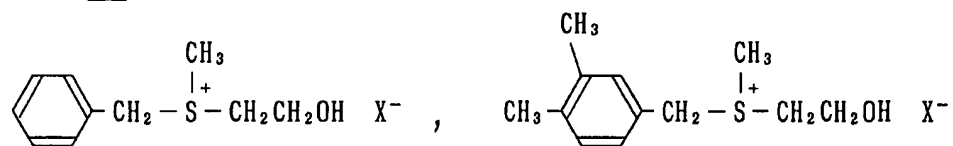
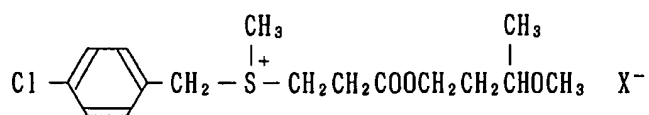
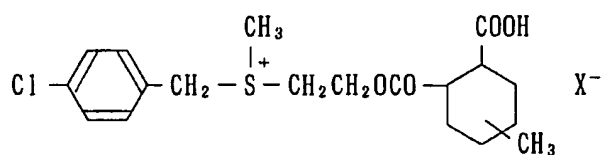
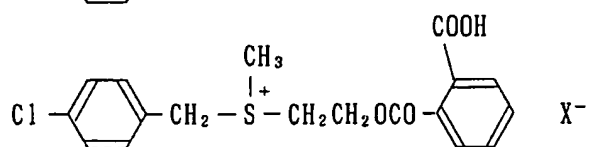
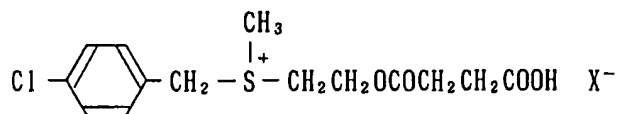
反応は(1)、(2)とも必要に応じてメタノール、アセトニトリル、ジオキサン等の有機溶媒中、室温から80℃の温度で、数時間から数10日間反応させる。反応モル数は等モル付近が好ましい。

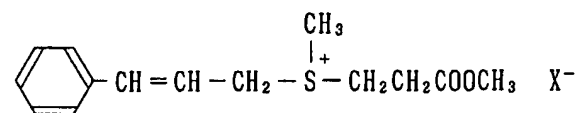
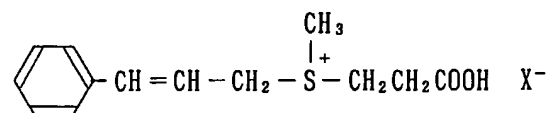
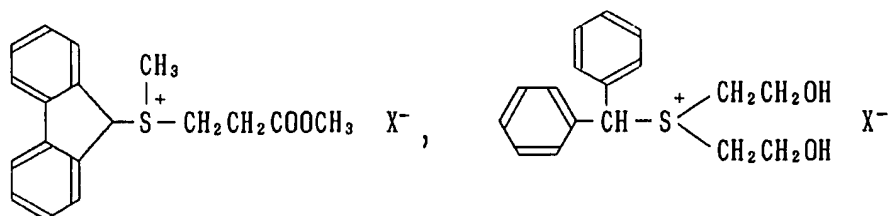
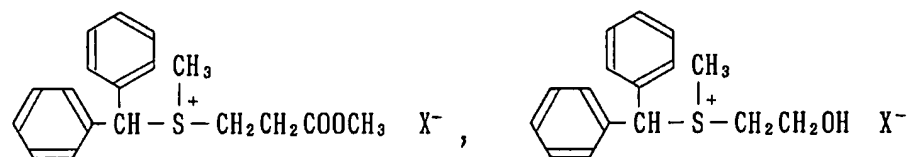
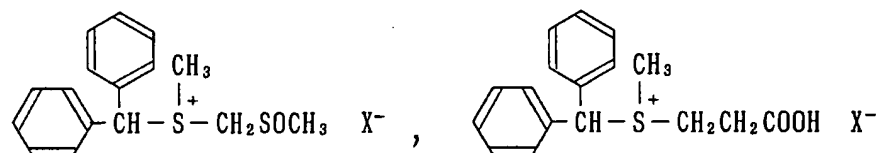
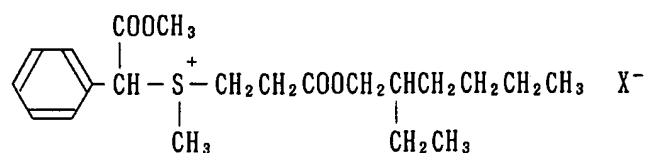
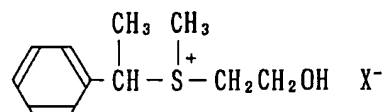
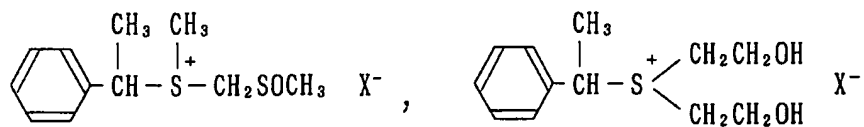
こうして得られた(I')又は(II')で表される化合物を水もしくは水-メタノール系等の水-有機溶媒系に溶解させ、この溶液に一般式MX(V)(式中、Mはアルカリ金属を表す。)で表わされる化合物を加え、激しく攪拌しながら反応させ、析出した液状または固型物を分離することにより目的物を得ることができる。

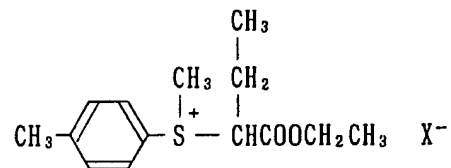
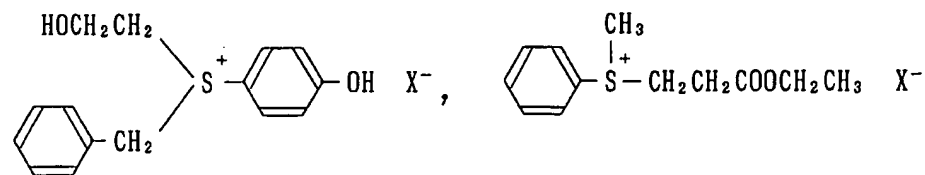
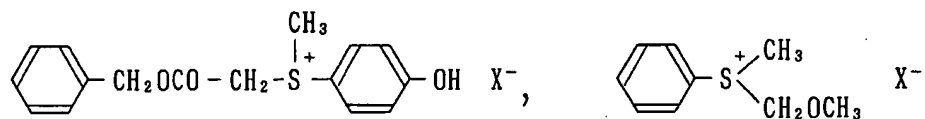
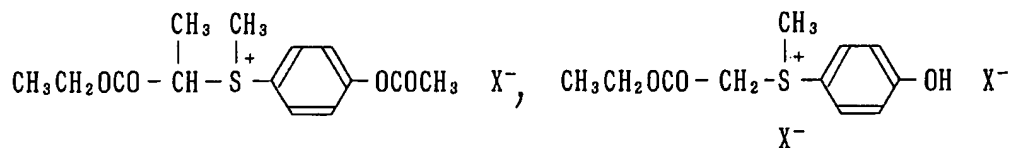
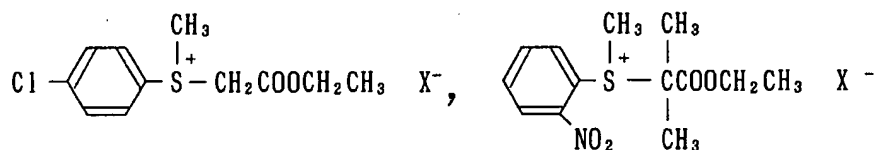
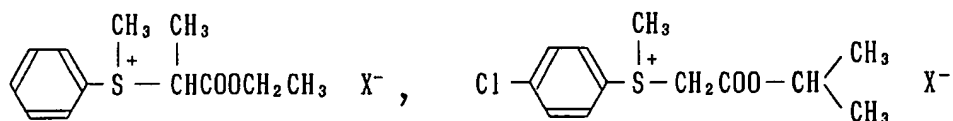
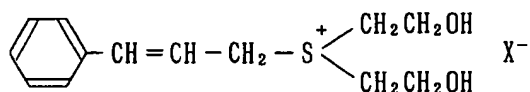
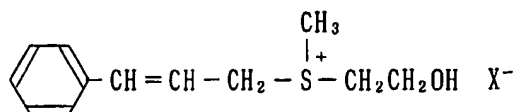
本発明の代表的なスルホニウム塩化合物として、次のものが例示される。但し、式中のXは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 又は BF_4^- である。











本発明において、スルホニウム塩化合物とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、スルホニウム塩化合物0.01～20部、好ましくは0.1～10部の割合で配合する。このスルホニウム塩化合物量が少いと、カチオン重合性化合物の硬化性が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。

本発明のスルホニウム塩化合物の含有するカチオン重合性組成物は、加熱により容易に硬化できる。

熱硬化する場合は、30～200℃、好ましくは、50～180℃の範囲で使用される。

本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物は、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に短時間で硬化することができる。電離性放射線による硬化の場合は、通常0.5～60Mradの線量の範囲が使用でき、1～50Mradの範囲が好ましい。

なお、本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物に4-メトキシフェノール、4-メトキシ-1-ナフトール、2-ヒドロキシベンゾフラン等のフェノール系増感剤、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の芳香族第二または第三アミン系増感剤を併用すると、光硬化することができる。

本発明のスルホニウム塩化合物は、一般に単独で使用されるが、他のカチオン重合開始剤と併用して用いることもできる。さらに必要に応じて反応性希釈剤、硬化促進剤、溶剤、顔料、染料、カップリング剤、無機充填剤、炭素繊維ガラス繊維、界面活性剤等を添加して使用される。

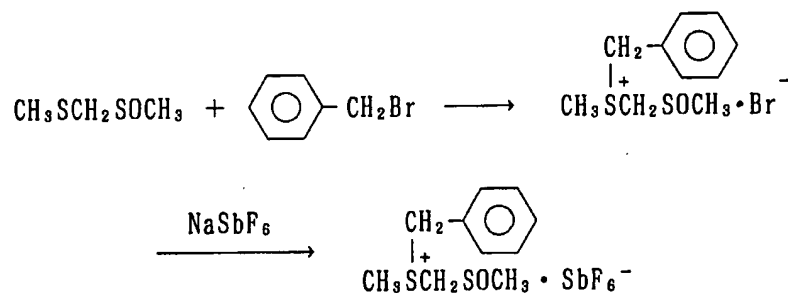
本発明の重合開始剤は、連鎖重合型のため、カチオン重合性化合物を短時間で重合、硬化させる働きを持つ。また、分子中に水酸基、カルボキシル基、エステル基、スルフィニル基等を含有するため、重合開始剤自身は低臭気または無臭気であり、重合開始剤の分解物も低臭気または無臭気となる。さらに、これらの基を含有する重合開始剤は、モノマーへの溶解性が良好となるとともに、該開始剤

を含むカチオン重合組成物は、貯蔵安定性が向上する。また、置換基を選択することにより、硬化温度を任意に設定することができ、残留する開始剤の分解物等は、カチオン重合を阻害する性質が小さいため、優れた硬化物特性を示すようになる。

発明の実施するための最良の形態：

以下、本発明を実施例、比較例により、更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何等限定されるものではない。

実施例1：メチルスルフィニルメチルベンジルメチルスルホニウムヘキサ
フロロアンチモネート（化合物番号1）の合成



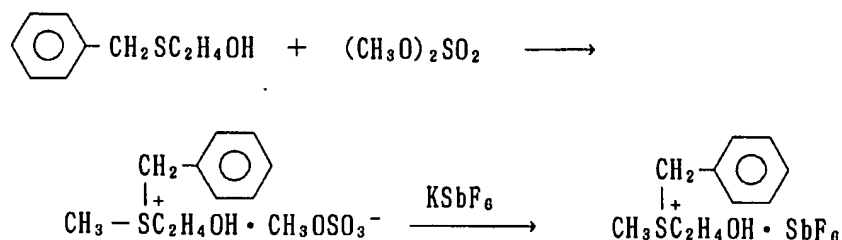
メチルメチルスルフィニルメチルスルフィド6. 21 gとベンジルブロマイド17. 10 gを混合し、50℃で5ヶ月間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体のメチルスルフィニルメチルベンジルメチルスルホニウムブロマイドを得た。 収率：26%

メチルスルフィニルメチルベンジルメチルスルホニウムブロマイド1. 48 gを蒸留水5 gとエチルケトン（以下、MEKと言う）2 gの混合溶液に溶解させ、六フッ化アンチモン酸ナトリウム1. 55 gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水45 gを加え、よく攪拌し、冷却した。析出した化合物を濾別し、40℃で減圧乾燥させた。 収率：56%

このもののスペクトルデータは以下のとおりであった。

I R (K B r, c m⁻¹) : 3 0 3 8, 1 4 9 8, 1 4 5 8, 1 4 2 8, 1 0 5 0
7 7 5, 7 0 6, 6 6 0

実施例 2 : 2-ヒドロキシエチル-ベンジル-メチル-スルホニウムヘキサフロ
ロアンチモネート (化合物番号 3) の合成



2-ヒドロキシエチルベンジルスルフィド 8.41 g とジメチル硫酸 6.31 g を混合し、50℃で7日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の2-ヒドロキシエチルベンジルメチルスルホニウムスルフェートを得た。収率：99%

2-ヒドロキシエチルベンジルメチルスルホニウムスルフェート 2.94 g を蒸留水 15 g に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム 3.30 g を加え、よく攪拌し、冷却した。析出した化合物を分離後、40℃で減圧乾燥させた。








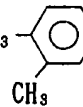
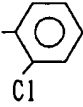
収率：71%

このもののスペクトルデータは以下のとおりであった。

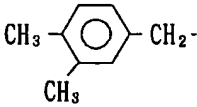
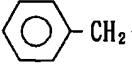
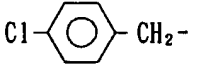
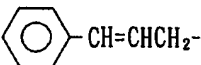

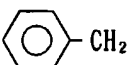
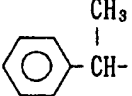
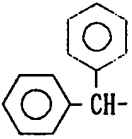
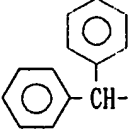
I R (K B r, c m⁻¹) : 3 5 8 0, 1 4 9 8, 1 4 5 8, 1 4 2 4, 1 0 6 8
7 7 3, 7 0 4, 6 6 0

上記実施例を含め、同様に製造した本発明化合物の代表例を第1表に示す。

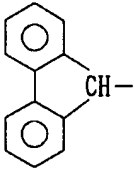
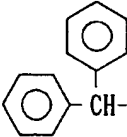
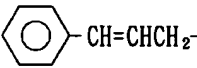
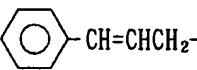
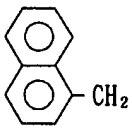

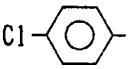
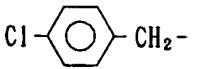
第 1 表

| 化合物番号 | 構造式 | | | | | | | 物理恒数 IR (KBr cm ⁻¹) |
|-------|--|----------------|----------------|----------------|---|-----------------------------------|------------------|--|
| | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | X | |
| 1 |  -CH ₂ - | H | H | H | H | SOCH ₃ | SbF ₆ | 3038, 1498, 1458 1428, 1050, 775 706, 660 |
| 2 |  -CH ₂ - | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ H | SbF ₆ | 1723, 1498, 1458 1423, 1251, 1189 773, 704, 660 |
| 3 |  -CH ₂ - | H | H | H | H | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3580, 1498, 1458 1424, 1068, 773 704, 660 |
| 4 | HO-  | H | H | H |  | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3495, 1600, 1585 1500, 1457, 1436 1288, 1213, 1179 1087, 888, 770 703, 662 |
| 5 |  -CH ₂ - | H | H | H | HOCH ₂ | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3570, 1497, 1456 1420, 1365, 1116 752, 703, 660 |
| 6 | Br-  -CH ₂ - | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ H | SbF ₆ | 1718, 1594, 1490 1435, 1271, 1221 1070, 1013, 841 725, 660 |
| 7 | CH ₃ -  -CH ₂ - | H | H | H | H | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3577, 2944, 1505 1457, 1424, 1119 1069, 830, 660 |
| 8 | Cl-  -CH ₂ - | H | H | H | H | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3581, 1474, 1425 1400, 1209, 1138 1035, 831, 660 |

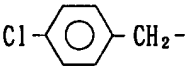
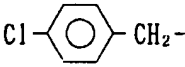
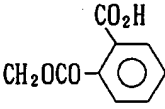
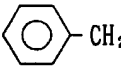
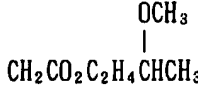
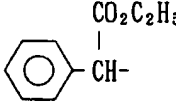
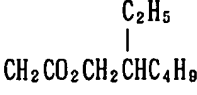
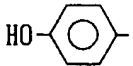
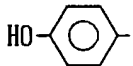
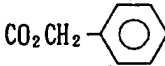

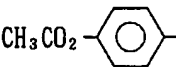
第 1 表 (つづき)

| 化合物 番号 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | X | 物理恒数 IR (KBr cm ⁻¹) |
|-----------|---|----------------|----------------|----------------|---|--|------------------|---|
| 9 |  | H | H | H | CH ₃ | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3573, 2979, 2944 1505, 1456, 1423 1119, 829, 661 |
| 10 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ CH ₃ | SbF ₆ | 3032, 1735, 1496 1440, 1373, 1244 1210, 710, 660 |
| 11 |  | H | H | H | H | CH ₂ OCOCH ₃ | SbF ₆ | 3029, 1747, 1598 1495, 1426, 1388 1230, 1097, 843 660 |
| 12 |  | H | H | H |  | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3572, 2966, 1659 1609, 1496, 1457 1415, 1285, 1108 1067, 907, 770 775, 709, 658 |
| 13 |  | H | H | H | H | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \end{array}$ | SbF ₆ | 2933, 1738, 1498 1459, 1425, 1384 1318, 1244, 1203 1002, 768, 703 662 |
| 14 |  | H | H | H | H | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3544, 3035, 1481 1425, 1120, 1049 753, 661 |
| 15 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ H | SbF ₆ | 3035, 1723, 1495 1424, 1349, 1244 1198, 1165, 1046 754, 660 |
| 16 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ CH ₃ | SbF ₆ | 3033, 1738, 1493 1440, 1374, 1245 1211, 1047, 752 702, 660 |








第 1 表 (つづき)

| 化合物 番号 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | X | 物理恒数 IR (KBr cm ⁻¹) |
|-----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|--|------------------|---|
| 17 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ CH ₃ | SbF ₆ | 3035, 1738, 1440 1374, 1246, 1211 1046, 740, 659 |
| 18 |  | H | H | H | H | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3559, 3033, 1600 1425, 1119, 1049 754, 701, 659 |
| 19 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ H | SbF ₆ | 3030, 1718, 1647 1600, 1494, 1418 1245, 1193, 977 757, 701, 661 |
| 20 |  | H | H | H | H | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3573, 1599, 1494 1423, 1118, 1063 976, 757, 705 660 |
| 21 |  | H | H | H | H | CH ₂ OH | SbF ₆ | 3575, 1598, 1513 1423, 1117, 1071 806, 781, 661 |
| 22 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ | SbF ₆ | 1727, 1480, 1450 1425, 1379, 1267 1197, 983, 760 657 |
| 23 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ | SbF ₆ | 2945, 1736, 1577 1482, 1399, 1318 1279, 1202, 1098 1013, 828, 749 661 |
| 24 |  | H | H | H | H | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \end{array}$ | SbF ₆ | 2960, 1732, 1598 1494, 1464, 1413 1372, 1241, 1207 1097, 1017, 843 732, 661 |

第 1 表 (つづき)

| 化合物 番号 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | X | 物理恒数 IR (KBr cm ⁻¹) |
|-----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|--|------------------|--|
| 25 |  | H | H | H | H | CH ₂ OCOC ₂ H ₄ CO ₂ H | SbF ₆ | 2953, 1734, 1598 1497, 1413, 1360 1208, 1159, 1097 1018, 845, 733 661 |
| 26 |  | H | H | H | H |  | SbF ₆ | 2951, 1724, 1599 1494, 1413, 1286 1261, 1201, 1125 1077, 1017, 746 661 |
| 27 |  | H | H | H | H |  | SbF ₆ | 2973, 1733, 1498 1458, 1424, 1373 1243, 1205, 1081 773, 705, 660 |
| 28 |  | H | H | H | H |  | SbF ₆ | 2960, 1732, 1459 1399, 1372, 1309 1240, 1201, 1016 728, 661 |
| 29 |  | H | H | H | H | CO ₂ C ₂ H ₅ | SbF ₆ | 3488, 1736, 1602 1587, 1503, 1438 1317, 1290, 1202 1181, 1019, 838 661 |
| 30 |  | H | H | H | H |  | SbF ₆ | 3516, 1729, 1602 1588, 1502, 1441 1286, 1219, 1181 1091, 997, 841 663 |
| 31 |  | H | H | H | H | OCH ₃ | SbF ₆ | 3035, 2941, 1593 1494, 1427, 1045 999, 751, 658 |
| 32 |  | H | H | H | H | CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ | SbF ₆ | 1733, 1601, 1585 1503, 1450, 1372 1294, 1198, 1084 1014, 841, 661 |

第 1 表 (つづき)

| 化合物 番 号 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | X | 物 理 恒 数 IR (KBr cm ⁻¹) |
|------------|--|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------------|---|------------------|--|
| 33 |  -CH ₂ - | H | H | H | HO ₂ C-CH ₂ - | CH ₂ CO ₂ H | SbF ₆ | 3032, 1733, 1498 1423, 1374, 1247 1207, 1004, 774 705, 660 |
| 34 | Cl-  -CH ₂ - | H | H | H | H | $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CHCH}_3 \end{array}$ | SbF ₆ | 2974, 1733, 1598 1495, 1413, 1373 1243, 1207, 1097 843, 661 |
| 35 |  -CH ₂ - | H | H | H | H | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \end{array}$ | SbF ₆ | 2960, 1730, 1459 1424, 1245, 1201 704, 662 |
| 36 |  -CH ₂ - | H | H | H | H | $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CHCH}_3 \end{array}$ | SbF ₆ | 2941, 1740, 1459 1382, 1318, 1200 1082, 704, 660 |
| 37 | Cl-  -CH ₂ - | H | H | H | H | $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH-CH}_3 \end{array}$ | SbF ₆ | 2941, 1738, 1598 1495, 1384, 1318 1199, 1098, 661 |
| 38 | Cl-  -CH ₂ - | H | H | H | H | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \end{array}$ | SbF ₆ | 2935, 1737, 1598 1495, 1317, 1198 1098, 662 |
| 39 |  | H | H | CH ₃ | H | CO ₂ C ₂ H ₅ | SbF ₆ | 2946, 1733, 1450 1314, 1198, 1079 754, 687, 659 |

<硬化性能テスト>

本発明化合物を、ERL-4221（UCC社製脂環型エポキシ）およびUVR-6410（UCC社製グリシジル型エポキシ）に2.5部添加し、配合物を調整した。この配合物についてDSC測定を行い、発熱ピークのトップ温度を求めた。

なお、DSC測定条件は下記の通りであり、その測定結果を第2表に示した。

DSC測定機器 : DSC220C（セイコー電子工業社製）

雰囲気 : 窒素ガス気流中 30ml/分

昇温速度 : 10℃/分

サンプル量 : 0.3～0.8mg

比較試料1

本発明の対比として、ベンジル-4-シアノピリジニウムヘキサフロロアンチモネートを開始剤に用い、実施例と同様にDSC測定を行った。

比較試料2

N-ベンジル-N-エチル-N-メチルアニリニウムヘキサフロロアンチモネートを開始剤に用い、実施例と同様にDSC測定を行った。

比較試料3

ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネートを開始剤に用い、実施例と同様にERL-4221 又は UVR-6410 に添加して配合物を調整し、（比較例1～3、比較例4～6）DSC測定を行い、発熱ピークのトップ温度を求めた。これらの結果を纏めて前記の第2表に示した。

第 2 表

| 化合物番号 | エポキシ樹脂 | DSCピークのトップ温度 (°C) |
|-------|----------|-------------------|
| 1 | ERL-4221 | 140 |
| 2 | UVR-6410 | 142 |
| 3 | ERL-4221 | 139 |
| 4 | UVR-6410 | 151 |
| 5 | ERL-4221 | 152 |
| 6 | 同 上 | 132 |
| 7 | UVR-6410 | 160 |
| 8 | ERL-4221 | 155 |
| 9 | UVR-6410 | 153 |
| 10 | ERL-4221 | 152 |
| 11 | 同 上 | 147 |
| 12 | 同 上 | 96 |
| 13 | UVR-6410 | 125 |
| 14 | ERL-4221 | 100 |
| 15 | 同 上 | 133 |
| 16 | UVR-6410 | 145 |
| 17 | ERL-4221 | 149 |
| 18 | 同 上 | 105 |
| 19 | UVR-6410 | 104 |
| 20 | ERL-4221 | 102 |
| 21 | UVR-6410 | 150 |
| 22 | ERL-4221 | 140 |
| 23 | 同 上 | 133 |
| 24 | 同 上 | 122 |
| 25 | 同 上 | 149 |

第 2 表 (つづき)

| 化合物番号 | エポキシ樹脂 | DSCピークのトップ温度(℃) |
|--------|----------|-----------------|
| 26 | ERL-4221 | 149 |
| 27 | UVR-6410 | 128 |
| 28 | ERL-4221 | 126 |
| 29 | 同 上 | 153 |
| 30 | 同 上 | 144 |
| 31 | ERL-4221 | 87 |
| 32 | 同 上 | 152 |
| 33 | 同 上 | 133 |
| 34 | UVR-6410 | 132 |
| 35 | ERL-4221 | 126 |
| 36 | UVR-6410 | 112 |
| 37 | 同 上 | 115 |
| 38 | 同 上 | 127 |
| 39 | ERL-4221 | 148 |
| 比較試料 1 | ERL-4221 | 174 |
| 同 上 | UVR-6410 | 227 |
| 比較試料 2 | ERL-4221 | 168 |
| 同 上 | UVR-6410 | 201 |
| 比較試料 3 | 同 上 | 189 |

<硬化物特性>

スルホニウム塩化合物をUVR-6410に2.0部添加し、配合物を調整した。この配合物を10gテフトンカップに取り、各温度のオープンに30分間入れ、硬化した樹脂を動的粘弾性(DMA)を測定し、損失弾性率のピークからガラス転移温度(T_g)を求めた。

なお、DMA測定条件は下記の通りであり、その測定結果を第3表に示した。

DMA測定機器 : DMA 983 (TA Instrument Japan Inc.)

Frequency : 1 Hz

昇温速度 : 5℃/分

第 3 表

| 化合物番号 | 硬化温度 | ガラス転移温度(℃) |
|-------|----------|------------|
| 6 | 130℃×30分 | 141 |
| 13 | 90℃×30分 | 145 |
| 22 | 150℃×30分 | 129 |
| 23 | 同上 | 130 |
| 27 | 110℃×30分 | 144 |
| 32 | 150℃×30分 | 135 |
| 34 | 130℃×30分 | 143 |
| 36 | 70℃×30分 | 144 |
| 38 | 90℃×30分 | 141 |
| 39 | 150℃×30分 | 134 |

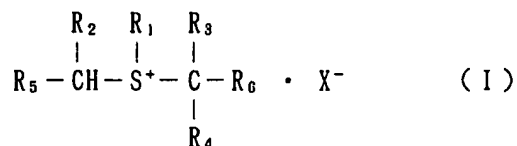
産業上の利用可能性：

硫黄原子に直結の炭素原子又はメチレンを介して結合する炭素原子にCOOR、OR等の置換基を有する本発明の新規スルホニウム塩化合物は、カチオン重合性化合物の重合開始剤として有効であり、実施例、硬化性能テスト及び硬化物特性に見られるように、加熱処理により、極めて迅速かつ低温で重合、硬化させることができる。また、置換基を変更させることにより、硬化温度を適宜選択することができる。更に、合成が容易かつ安価にできる。

本発明の重合開始剤は、スルホニウム塩化合物にもかかわらず、水酸基、カルボキシル基、エステル基等の官能基を含有しているため、その分解物を含め、低臭気または無臭である。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 (I)



{式中、 R_1 は置換されていてもよいベンジル基、置換されていてもよいナフチルメチル基、置換されていてもよいシンナミル基、9-フルオレニル基、又は置換されていてもよいフェニル基を表し、

R_2 および R_3 は、それぞれ水素原子又はアルキル基を表し、

R_4 は、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、

R_5 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、又は式
 $-(CH_2)_n-R_7$ [式中、 R_7 は $COOR_8$ 、 OR_9 、ニトリル基又は $OCOR_{10}$ (R_8 、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基を表す。)を表し、

n は 0 又は 1 を表す。] を表し、

R_6 は式 $-(CH_2)_m-R_{11}$ [式中、 R_{11} は COR_{12} 、 $COOR_{13}$ 、 OR_{14} 、ニトリル基、 $OCOR_{15}$ 又は SOR_{16} (R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基を表す。)を表し、 m は 0 又は 1 を表す。] を表し、

X は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 を表す。} で表されるスルホニウム塩化合物。

2. 一般式 (I) で表されるスルホニウム塩化合物を少くとも一種含有することを特徴とするカチオン重合開始剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁵ C07C381/12, C08F4/00, C08G59/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁵ C07C381/12, C08F4/00, C08G59/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, A, 3-176428 (Sanshin Kagaku Kogyo K.K.), July 31, 1991 (31. 07. 91), Claim 5, (Family: none) | 1 |
| Y | JP, A, 57-140761 (Taiho Pharmaceutical Co., Ltd.), August 31, 1982 (31. 08. 82), Refer to compounds No. 27, 28, (Family: none) | 1 |
| A | JP, A, 2-149556 (International Business Machines Corp.), June 8, 1990 (08. 06. 90) & EP, A, 369194 & US, A, 5047568 | 1, 2 |
| A | JP, A, 3-47164 (Sanshin Kagaku Kogyo K.K.), August 28, 1991 (28. 08. 91) & EP, A, 393893 | 1, 2 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 6, 1994 (06. 09. 94)

Date of mailing of the international search report

September 27, 1994 (27. 09. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C381/12, C08F4/00, C08G59/68

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C381/12, C08F4/00, C08G59/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP, A, 3-176428 (三新化学工業株式会社), 31. 7月. 1991 (31. 07. 91), 特許請求の範囲 5 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | JP, A, 57-140761 (大鵬薬品工業株式会社), 31. 8月. 1982 (31. 08. 82), 化合物 27, 28 参照 (ファミリーなし) | 1 |
| A | JP, A, 2-149556 (インターナショナル・ビジネス・ | 1, 2 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 09. 94

国際調査報告の発送日

27.09.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤

修

⑤

4 H 7 1 0 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3445

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | <p>マシーンズ・コーポレーション), 8. 6月. 1990(08. 06. 90) & EP, A, 369194 & US, A, 5047568</p> <p>JP, A, 3-47164(三新化学工業株式会社), 28. 8月. 1991(28. 08. 91) & EP, A, 393893</p> | 1, 2 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.